

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-223645

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

(21)Application number : 08-026830

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 14.02.1996

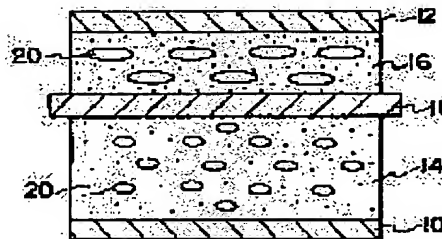
(72)Inventor : KIMOTO HIROYUKI

## (54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electric double layer capacitor in which a working voltage is increased sharply and which suppresses a time-dependent voltage drop after a charging operation has been finished by a method wherein the ratio of the application amount of a positive polarizing electrode to that of a negative polarizing electrode is decided in such a way that respective decomposition reaction potentials of the positive and negative polarizing electrodes are reached simultaneously.

SOLUTION: A positive polarizing electrode 14 and a negative polarizing electrode 16 are installed at one side and the other side of one pair of collectors 10, 12, and a separator 18 is interposed between the positive and negative polarizing electrodes 14, 16. Then, the application amount of the positive polarizing electrode 14 is increased more than that of the negative polarizing electrode 16, their ratio is decided, a voltage across the positive and negative polarizing electrodes 14, 16 is raised, and respective decomposition reaction potentials are reached simultaneously. In addition, gap volumes of the positive and negative polarizing electrodes 14, 16 are made nearly identical. Thereby, a working voltage can be increased sharply, and it is possible to suppress a time-dependent voltage drop after a sharging operation has been finished.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3405040

[Date of registration] 07.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3405040号  
(P3405040)

(45) 発行日 平成15年 5 月12日 (2003. 5. 12)

(24) 登録日 平成15年 3 月 7 日 (2003. 3. 7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 G 9/058

識別記号

F I

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-26830

(22) 出願日 平成 8 年 2 月14日 (1996. 2. 14)

(65) 公開番号 特開平9-223645

(43) 公開日 平成 9 年 8 月26日 (1997. 8. 26)

審査請求日 平成11年 7 月21日 (1999. 7. 21)

(73) 特許権者 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(72) 発明者 木本 博行

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自

動車株式会社内

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外 1 名)

審査官 桑原 清

(56) 参考文献 特開 昭61-203614 (J P, A)

特開 昭57-53923 (J P, A)

特開 平 2-116110 (J P, A)

特開 平 8-107047 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

H01G 9/058

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタの製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一対の集電体と、前記集電体の一方及び他方に設けられた正及び負の分極性電極と、前記正負の分極性電極の間に介在されたセパレータと、前記分極性電極と前記セパレータとに含浸された電解液と、を備え、前記正負の分極性電極が、それぞれの分解反応電位に同時に到達するように、前記正負の分極性電極の目付け量の比が決定されており、かつ前記正負の分極性電極の空隙容積が略同一とされた電気二重層キャパシタの製造方法であって、

前記正負の分極性電極を作製する際に、前記正負の分極性電極の空隙容積が略同一となるように、負極側のプレス圧力を正極側のプレス圧力より低くすることを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項 2】 一対の集電体と、前記集電体の一方及び

2

他方に設けられた正及び負の分極性電極と、前記正負の分極性電極の間に介在されたセパレータと、前記分極性電極と前記セパレータとに含浸された電解液と、を備え、前記正負の分極性電極が、それぞれの分解反応電位に同時に到達するように、前記正負の分極性電極の目付け量の比が決定されており、かつ前記正負の分極性電極の空隙容積が略同一とされた電気二重層キャパシタの製造方法であって、

10

前記正負の分極性電極を作製する際に、前記正負の分極性電極の空隙容積が略同一となるように、正極側、負極側のプレス圧力を略同一とし、正極側をホットプレス、負極側をコールドプレスすることを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エネルギー貯蔵に用いられる電気二重層キャパシタの改良に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より電気エネルギーの貯蔵用に電気二重層キャパシタが使用されている。この電気二重層キャパシタの例が、特開平6-176970号公報に開示されている。

【0003】図3には、上記従来例における電気二重層キャパシタの構造の断面図が示される。図3においては、一対の集電体10、12が設けられており、一方の集電体10には正極としての分極性電極14が設けられ、他方の集電体12には負極としての分極性電極16が設けられている。

【0004】これらの分極性電極14、16は、活性炭やカーボンブラック等をアルミニウムのネット等に担持させた構造となっているが、目付け量すなわち活性炭及びカーボンブラックの電極単位面積(1cm<sup>2</sup>)当たりの担持量(g)が正の分極性電極14及び負の分極性電極16ではほぼ等しくなっている。

【0005】これら正負の分極性電極14、16の間には、セパレータ18が介在されている。そして、正負の分極性電極14、16及びセパレータ18には電解液が含浸されている。

【0006】上記セパレータ18は、電解液の含浸によって膨潤する膨潤紙で構成されており、比較的厚みばらつきの大きい分極性電極を使用しても、内部抵抗や漏れ電流の小さい良好な電気的特性を有する電気二重層キャパシタを得ることができる。

【0007】上記従来の電気二重層キャパシタの場合には、そのエネルギー密度が鉛バッテリー等の二次電池に比べてかなり小さいので、例えば、回生エネルギー貯蔵用に車載しようとする、積載容積、重量共に大きくなりすぎてしまう。

【0008】この点、電気二重層キャパシタは、コンデンサと同様の電気特性を有しており、そのエネルギー量Eは、 $E = 1/2 CV^2$  となるので、貯蔵されるエネルギー量Eを増加するためには、電圧Vを増加すればよい。しかし、電気二重層キャパシタの正極、負極間に約2.4V以上の電圧をかけると、主に電解液等の分解による不可逆電流が流れ、そのために電気二重層キャパシタの性能が劣化し、耐久性などの低下をきたす恐れがある。このために、従来の電気二重層キャパシタにおいては、約2.4V以下の電圧で使用しなければならないという制約があった。

【0009】電気二重層キャパシタの使用電圧を高くする対策として、電気二重層キャパシタの正極、負極の静電容量の比を変えることが特願平7-180034号公報に開示されている。

【0010】図4には、上記従来例における電気二重層キャパシタの構造の断面図が示される。図4において

は、正の分極性電極14の目付け量が、負の分極性電極16の目付け量より多くなっており、このため、正の分極性電極14の静電容量が負の分極性電極16の静電容量よりも大きくなっている。従って、正極負極に等量の電荷が蓄えられた場合に、分解反応電位すなわち不可逆電流が発生する電位が低い正の分極性電極14の電位を下げるることができる。このような構成により、正負の分極性電極14、16が、それぞれの分解反応電位に同時に到達するようにその静電容量が調整することができ、電気二重層キャパシタの使用電圧を高くすることができる。

【0011】これは、正負の分極性電極14、16の静電容量が等しい場合には、使用電圧を上げていくと、どちらか低い分解反応電位を有する電極で分解反応が起こり、他方の電極では分解反応電位まで余裕があってもそれ以上使用電圧を上げることができなくなる。これに対し、正負の分極性電極14、16の静電容量を調整し、それらの分解反応電位に同時に到達するようにしておけば、それぞれの電極の分解反応電位まで電圧を上げることができ、結果として使用電圧を上げることができるからである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかし、図4に示される従来例においては、電気二重層キャパシタを充電した後、そのままの状態では放置しておく、図5に示されるように、時間の経過と共に電気二重層キャパシタの正極負極間の電圧が低下するという問題があった。

【0013】すなわち、正極負極間の電圧は、電気二重層キャパシタの充電により上昇していくが、充電が終了したところで内部抵抗に基づく電圧の低下(IRドロップ)が生じる。理想的には、図5の破線に示されるように、充電終了後放置された状態においては、IRドロップの分だけ低下した電圧で一定に維持されるのが望ましい。しかし、上記従来例においては、図5の実線に示されるように、時間の経過と共に電圧が低下してしまう。

【0014】このような傾向は、正負の分極性電極14、16の電極目付け比すなわち両電極の目付け量の比が大きくなるほど顕著である。

【0015】本発明は上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、充電終了後放置状態において電圧低下の小さい電気二重層キャパシタを提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の参考例は、一対の集電体と、前記集電体の一方及び他方に設けられた正及び負の分極性電極と、前記正負の分極性電極の間に介在されたセパレータと、前記分極性電極と前記セパレータとに含浸された電解液と、を備えた電気二重層キャパシタであって、前記正負の分極性電極が、それぞれの分解反応電位に同時に到達

するように、前記正負の分極性電極の目付け量の比が決定されており、かつ前記正負の分極性電極の空隙容積が略同一とされたことを特徴とする。

【0017】第1の発明は、一対の集電体と、前記集電体の一方及び他方に設けられた正及び負の分極性電極と、前記正負の分極性電極の間に介在されたセパレータと、前記分極性電極と前記セパレータとに含浸された電解液と、を備え、前記正負の分極性電極が、それぞれの分解反応電位に同時に到達するように、前記正負の分極性電極の目付け量の比が決定されており、かつ前記正負の分極性電極の空隙容積が略同一とされた電気二重層キャパシタの製造方法であって、前記正負の分極性電極を作製する際に、前記正負の分極性電極の空隙容積が略同一となるように、負極側のプレス圧力を正極側のプレス圧力より低くすることを特徴とする。

【0018】また、第2の発明は、一対の集電体と、前記集電体の一方及び他方に設けられた正及び負の分極性電極と、前記正負の分極性電極の間に介在されたセパレータと、前記分極性電極と前記セパレータとに含浸された電解液と、を備え、前記正負の分極性電極が、それぞれの分解反応電位に同時に到達するように、前記正負の分極性電極の目付け量の比が決定されており、かつ前記正負の分極性電極の空隙容積が略同一とされた電気二重層キャパシタの製造方法であって、前記正負の分極性電極を作製する際に、前記正負の分極性電極の空隙容積が略同一となるように、正極側、負極側のプレス圧力を略同一とし、正極側をホットプレス、負極側をコールドプレスすることを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0020】図1には、本発明に係る電気二重層キャパシタの断面図が示され、図4に示された従来例と同一部材には同符号を付してその説明を省略する。

【0021】図1において、正の分極性電極14は、負の分極性電極16よりも目付け量が増やされており、正極負極間の電圧を上昇させていった場合に、正負の分極性電極14、16が、それぞれの分解反応電位に同時に到達するように構成されている。

【0022】しかし、これだけでは、図4に示された従来例と同様に、充電後の放置状態において時間の経過とともに正極負極間の電圧が低下してしまう。以下、この理由について説明する。

【0023】図2(a)には、電気二重層キャパシタの充電中の様子が模式的に示される。図2(a)において、図示しない電源から正の分極性電極14と負の分極性電極16との間に電圧を印加すると、正の分極性電極14の中では、活性炭22の表面に正電荷が発生し、その周囲に電解液から供給された負の電荷が付着する。一方、負の分極性電極16の中では、活性炭22の表面に

負電荷が発生し、その周囲に電解液から供給された正の電荷が付着する。これらの正電荷及び負電荷は、正負の分極性電極14、16中に含浸されていた電解液から供給されるものである。

【0024】しかし、図2(a)に示されるように、正の分極性電極14は目付け量が多いのでその体積が大きく、電極中に含浸されている電解液の量も多いので、充電中に活性炭22の表面に付着する負電荷は、すべて正の分極性電極14中の電解液から供給することができ

る。  
【0025】一方、負の分極性電極16は、その目付け量が小さく体積が小さいので、電極中に含浸されている電解液の量が少ない。従って、電気二重層キャパシタの充電量が増加していった場合に、活性炭22の表面に付着する正電荷を、負の分極性電極16の中に含浸されていた電解液だけでは供給できなくなる。このため、負の分極性電極16には、電極周囲の電解液24から正電荷が供給されるようになる。その結果、負の分極性電極16の表面付近に存在する電解液24中の負電荷の濃度が高くなる。

【0026】電解液24の電位は通常一定であるが、負の分極性電極16の表面付近において負電荷の濃度が高くなると、電荷の濃度勾配が生じるために、負の分極性電極16の表面付近で電解液24の電位が低下することになる。この様子が図2(b)に示される。

【0027】図2(b)において、充電のために正負の分極性電極14、16間に印加される電圧をVとし、その際に、正の分極性電極14に印加される電圧をV<sup>+</sup>、負の分極性電極16に印加される電圧をV<sup>-</sup>とする。この時、負の分極性電極16の表面付近の電解液24は、電荷の濃度勾配のためにその電位が低下しているので、その電位の低下分をΔVとすると、見掛け上、負の分極性電極16に印加されている電圧はV<sup>-</sup> + ΔVとなる。従って、正負の分極性電極14、16間に印加されている電圧Vは、

$$【数1】 V = V^+ + V^- + \Delta V$$

となる。ただし、IRドロップの分は説明の便宜上省略している。

【0028】次に、充電が終了し放置状態となると、負の分極性電極16への電解液24からの電荷の供給は停止され、その表面付近における電解液24中の電荷の濃度勾配は、拡散等により均一化されていく。すなわち電荷の濃度勾配に基づく電位の勾配が減少していく。この状態で所定時間経過すると、図2(b)に示された、負の分極性電極16の表面付近における電解液24の電位の低下分ΔVは徐々に0となる。このときの様子が図2(c)に示される。図2(c)において、ΔVが0となると、負の分極性電極16の電圧はV<sup>-</sup>だけとなる。従って、このときの正負の分極性電極14、16間の電圧は、IRドロップの分を省略して、

【数2】  $V^+ + V^- = V - \Delta V$

となる。すなわち、正負の分極性電極14、16間の電圧は、時間の経過とともに $\Delta V$ の分だけ低下していくことになる。

【0029】以上のような現象は、正負の分極性電極14、16中に含浸されている電解液の量に差があるために生じるものである。含浸される電解液の量は、正負の分極性電極14、16中の空隙容積によって決定される。従って、この空隙容積を等しくすれば上述したような現象は起こらず、電解液24中の電位の勾配も生じないものと考えられる。

【0030】このような理由により、本発明における電気二重層キャパシタにおいては、正負の分極性電極14、16中の空隙20の容積を略同一として、この中に含浸される電解液の量が等しくなるように構成されている。すなわち、本発明において特徴的なことは、正の分極性電極14及び負の分極性電極16に存在する空隙20の容積を、その目付け量が異なるにもかかわらず、略同一とした点にある。

【0031】図1には、それぞれの分極性電極14、16中の空隙20がわかりやすいように大きく表示されているが、分極性電極14、16中に存在する空隙20の数としては、目付け量の多い正の分極性電極14の方が多くなっている。従って、負の分極性電極16中の空隙20を正の分極性電極14中の空隙20よりも大きくすることにより、負の分極性電極16を正の分極性電極14に比べてよりポーラスにできれば各分極性電極14、16中における空隙容積を略同一とすることができる。また、負の分極性電極16中の空隙20の数を増やし、両分極性電極14、16中の空隙20の大きさと数とを等しくしても同じ効果が得られる。この場合も、負の分極性電極16が正の分極性電極14に比べてよりポーラスになる。実際には、負の分極性電極16中の空隙20の数が増えることと、その大きさが大きくなることとの複合作用により、正負の分極性電極14、16中の空隙20の容積を略同一とすることができると考えられる。

【0032】以上のように、正負の分極性電極14、16

\*6中の空隙20の容積を略同一とするために、集電体10、12上に正負の分極性電極14、16を形成する際に、負の分極性電極16側のプレス圧力を正の分極性電極14側のプレス圧力よりも低くするのが好適である。また、正の分極性電極14側をホットプレスで形成し、負の分極性電極16側をコールドプレスで形成する方法も好適である。

【0033】また、上述したように、充電終了後の電気二重層キャパシタの電圧の低下は、負の分極性電極16の表面付近における負電荷の濃度勾配に基づく電解液24の電位の低下が原因と考えられる。従って、以上述べた正負の分極性電極14、16の構成の改良のほかに、電解液24中に濃度勾配が生じないように、充電中に電解液を攪拌することなども好適である。

【0034】以下、正負の分極性電極14、16中の空隙容積を略同一にした場合と、電解液を攪拌した場合の例を実施例として説明する。

【0035】実施例1. 正の分極性電極を集電体上に形成する際に、プレス圧力を760Kg/cm<sup>2</sup>とし、負の分極性電極を集電体上に形成する際のプレス圧力を40Kg/cm<sup>2</sup>としてそれぞれ電極を作成し、8クーロン充電した後充電を停止し5分経過した時点での電圧の低下を測定した。

【0036】比較例として、正負の分極性電極とも760Kg/cm<sup>2</sup>でプレスしたものを作製し、これにより上記同様に電圧低下の測定を行なった。

【0037】実施例2. 正負の分極性電極としては、実施例1の比較例と同様に、それぞれ760Kg/cm<sup>2</sup>でプレスしたものを使用し、電解液をスターラーで攪拌しながら電圧の低下を測定した。

【0038】以上の実施例1と実施例2の結果を表1に示される。なお、上記3例とも電極の目付け量及び正負の分極性電極の目付け比はほぼ等しいものを使用した。目付け比は正極：負極を約3：1とした。

【0039】

【表1】

	電圧低下 [V]
比較例 (プレス圧力 正負とも 760kg/cm <sup>2</sup> )	0.27
実施例 1 (プレス圧力 正 760kg/cm <sup>2</sup> 負 40kg/cm <sup>2</sup> )	0.16
実施例 2 (プレス圧力 正負とも 760kg/cm <sup>2</sup> 攪拌)	0.17

表1に示されるように、実施例1、実施例2とも比較例よりも約0.1V電圧低下が抑制されている。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、正負の分極性電極の目付け量の比を、それぞれの電極が同時に分解反応電位に到達するように調整し、正負の分

極性電極ともその分解電圧まで使用可能とすることにより、大幅に使用電圧を高くすることができた。これに加え、両分極性電極の空隙容積を略同一としたため、各分極性電極における電解質の含浸量が同じとなり、電解液中に濃度勾配が発生しなくなって充電終了後の経時的な電圧低下を抑制することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る電気二重層キャパシタの構成を示す断面図である。

【図2】 充電終了後の経時的な電圧低下の理由の説明図である。

【図3】 従来における電気二重層キャパシタの構成を示す断面図である。

【図4】 従来における電気二重層キャパシタの構成を\*

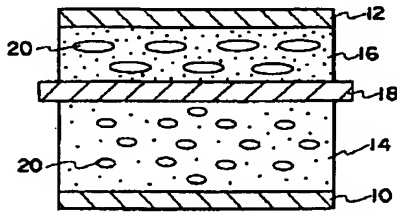
\*示す断面図である。

【図5】 従来における電気二重層キャパシタの経時的な電圧低下の様子を示す図である。

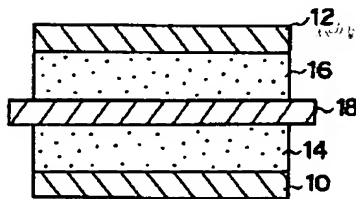
【符号の説明】

10、12 集電体、14、16 分極性電極、18 セパレータ、20 空隙、22 活性炭、24 電解液。

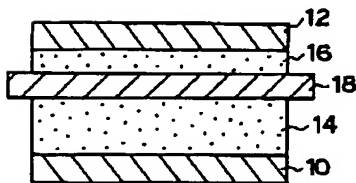
【図1】



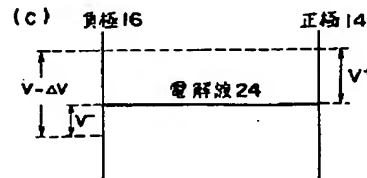
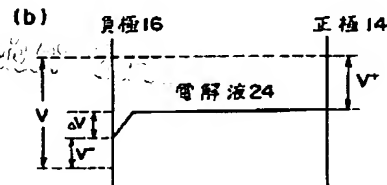
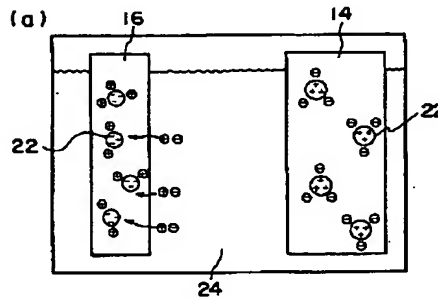
【図3】



【図4】



【図2】



【図5】

